

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 14 日 (14.10.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/087989 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C23C 16/40, B65D 1/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003992
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 23 日 (23.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-092265 2003 年 3 月 28 日 (28.03.2003) JP
特願2003-206714 2003 年 8 月 8 日 (08.08.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋製罐株式会社 (TOYO SEIKAN KAISHA, LTD.) [JP/JP]; 〒1000011 東京都千代田区内幸町1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小林 亮 (KOBAYASHI, Akira) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横

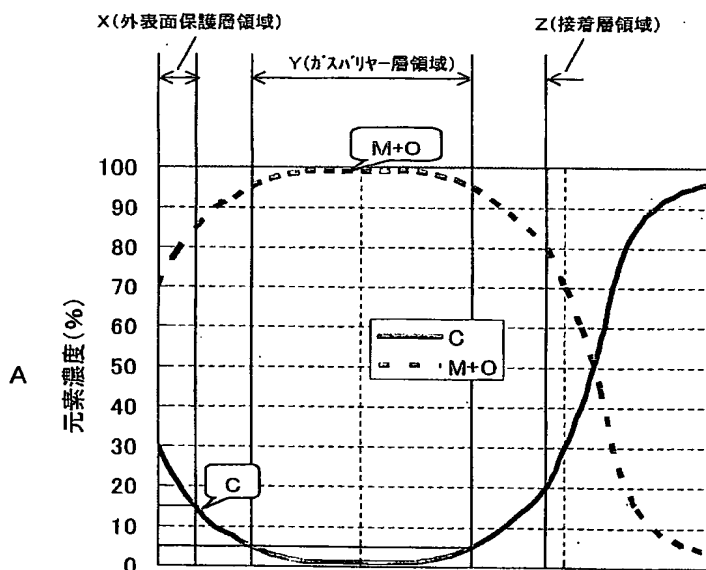
浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 並木 恒久 (NAMIKI, Tsunehisa) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 細野 寛子 (HOSONO, Hiroko) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 倉島 秀夫 (KURASHIMA, Hideo) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 稲垣 肇 (INAGAKI, Hajime) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP). 家木 敏秀 (IEKI, Toshihide) [JP/JP]; 〒2400062 神奈川県横浜市保土ヶ谷区岡沢町22番地4 東洋製罐グループ総合研究所内 Kanagawa (JP).

- (74) 代理人: 小野 尚純, 外 (ONO, Hisazumi et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目1番21号日本酒造会館 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: CHEMICAL VAPOR DEPOSITION FILM FORMED BY PLASMA CVD PROCESS AND METHOD FOR FORMING SAME

(54) 発明の名称: プラズマCVD法による化学蒸着膜及びその形成方法



A...ELEMENT CONCENTRATION (%)
X...(OUTER SURFACE PROTECTIVE LAYER REGION)
Y...(GAS BARRIER LAYER REGION)
Z...(ADHESIVE LAYER REGION)

(57) Abstract: A method for forming a vapor deposition film composed of a silicon oxide on a surface of a substrate is disclosed in which the substrate to be processed is held in a plasma processing chamber and a chemical plasma processing is conducted by supplying an organic silicon compound and an oxidizing gas into the processing chamber. By changing the supply rate of the oxidizing gas during formation of a deposition film while keeping the supply rate of the organic silicon compound gas at a certain fixed rate, there can be formed a chemical vapor deposition film which is excellent in adhesion, plasticity, flexibility, oxygen barrier property and moisture barrier property.

[続葉有]



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

プラズマ処理室内に処理すべき基材を保持し、該処理室内に有機ケイ素化合物と酸化性ガスとを供給して化学プラズマ処理を行うことにより、基材表面にケイ素酸化物からなる蒸着膜を形成する方法において、プラズマ処理室内の有機ケイ素化合物ガスの供給量を一定とし、蒸着膜を製膜中に酸化性ガスの供給量を変化させることにより、密着性や柔軟性、可撓性、酸素バリアー性及び水分バリアー性に優れた化学蒸着膜を形成することができる。

明細書

プラズマCVD法による化学蒸着膜及びその形成方法

技術分野

本発明は、プラスチック基材などの基材表面に、プラズマCVD法によりケイ素酸化物などの金属酸化物からなる蒸着膜を形成する方法及び該方法により形成される蒸着膜に関するものである。

背景技術

化学蒸着法（CVD）は、常温では反応の起こらない原料ガスを用いて、高温雰囲気での気相成長により、基体表面に反応生成物を膜状に析出させる技術であり、半導体の製造、金属やセラミックスの表面改質等に広く採用されている技術であり、最近ではプラスチック容器の表面改質、特にガスバリア性の向上にも用いられるようになりつつある。

プラズマCVDとは、プラズマを利用して薄膜成長を行うものであり、基本的には、減圧下において原料ガスを含むガスを高電界による電氣的エネルギーで放電させ、分解させ、生成する物質を気相中或いは基体上での化学反応を経て、基体上に堆積させるプロセスから成る。

プラズマ状態は、グロー放電によって実現されるものであり、このグロー放電の方式によって、直流グロー放電を利用する方法、高周波グロー放電を利用する方法、マイクロ波グロー放電を利用する方法などが知られている。

このようなプラズマCVD法により、プラスチック容器などの基材表面に、ケイ素酸化膜（ SiO_x ）を形成させる方法が知られている（例えば特開2000-255579号公報参照）。

上記先行文献に記載されている方法は、プラズマ処理室中に有機ケイ素化合物ガスと酸化性ガスとの混合ガスを供給してグロー放電によるプラズマ処理を行ってプラスチック容器の内面にケイ素酸化膜を形成するものであり、プラズマ処理による

発明の開示

従って、本発明の目的は、プラズマCVD法により、極めて容易に密着性やフレーパー性に優れたガスバリアー性を有する化学蒸着膜をより安定して基材表面に形成することが可能な方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、前記特性の中でも水分に対するバリアー効果が一層優れ、かつアルカリイオン水等のアルカリ性内容物への耐性にも優れた化学蒸着膜を提供することにある。

本発明によれば、プラズマ処理室内に処理すべき基材を保持し、該処理室内に少なくとも有機金属化合物と酸化性ガスとを供給して化学プラズマ処理を行うことにより、基材表面に金属酸化物からなる蒸着膜を形成する方法において、蒸着膜を製膜中にプラズマ処理室内に供給される有機金属化合物ガスの供給量は一定とし、酸化性ガスの供給量を変化させることを特徴とするプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法が提供される。

本発明方法においては、

1. 蒸着膜を製膜中に酸化性ガスの供給量を増加、又は増加させた後に減少させること、
 2. 有機金属化合物ガスとして、有機ケイ素化合物を使用すること、
 3. 有機ケイ素化合物ガスのみをプラズマ処理室内に供給する前蒸着と、前蒸着に引き続いて有機ケイ素化合物ガスと共に酸化性ガスをプラズマ処理室内に供給して本蒸着を行うこと、
 4. 化学プラズマ処理のグロー放電をマイクロ波電界または高周波電界で行うこと、
 5. 本蒸着工程における化学プラズマ処理を、低出力領域から高出力領域に変化させてグロー放電を行うこと、
 6. 本蒸着の後、プラズマ処理室内の酸化性ガスの供給を減らすか又は停止すると共に、有機ケイ素化合物ガスを一定量供給して蒸着を行う後蒸着を行うこと、
 7. 前記基材がプラスチック容器であること、
- が好適である。

製膜中に、プラズマ処理室に供給する混合ガス中の有機ケイ素化合物ガス濃度を変化させることを特徴とし、プラズマ処理装置における排気系の軽装備化や製膜時間の短縮を実現できるという利点を有している。

上記の方法において、混合ガス中の有機ケイ素化合物ガス濃度を製膜中に変化させる手段としては、以下の（a）～（c）の手段が開示されている。

（a）有機ケイ素化合物ガス供給量を製膜中に減少させる（或いは減少・増加を繰り返す）、

（b）有機ケイ素化合物ガスの供給自体を、製膜中に止める（或いは止めて再度開始する、もしくは停止及び開始を繰り返す）、

（c）有機ケイ素化合物ガスの流量と酸素ガス（もしくは酸化力を有するガス）の流量とを、ともに変化させる、

しかしながら、このような方法で形成される酸化ケイ素膜は、柔軟性や可撓性にか、基材に対する密着性に乏しいという問題があった。特に基材がプラスチックである場合には、この傾向が強く、膜破断が生じやすい。例えば、内面に酸化ケイ素膜を形成したプラスチック容器に熱水をパックして保管した場合、容器の減圧変形と容器自体の熱による僅かながらの収縮（容器としての実用上の問題は無い程度）によっても膜破断等が生じてしまい、所望のガスバリアー性やフレーバー性が得られないという問題があった。

また、蒸着膜の重要な構成元素であるケイ素の供給源であるべき有機ケイ素化合物ガス自体の濃度を変化させてしまうこのような方法では、数多くの基材に処理を行った場合に、ガスバリアー性能にばらつきを生じやすく、一定のガスバリアー性能を安定に得ることができないといった問題があった。更に、こうした傾向はより薄膜でありながらもより高性能であるケイ素酸化膜をより短時間のプラズマ処理で得ようとした場合に特に顕著であった。

さらに、上記の方法などによって形成される公知の蒸着膜は、種々のガス（例えば酸素）に対するバリアー性は高いものの、水分透過性が高く、水分が蒸着膜中に浸透することにより、ガスバリアー性が低下してしまうという欠点もあり、特に包装材料の分野で、その改善が求められている。

上記の方法を利用して、密着性やフレーバー性と同時に、ガスバリアー性の中でも特に水分に対するバリアー効果に優れ、さらにはアルカリイオン水等のアルカリ性内容物への耐性にも優れた化学蒸着膜を得ることができる。

即ち、本発明によればさらに、有機金属化合物ガスと酸化性ガスとを反応ガスとして用いたプラズマCVD法により基体表面に形成した蒸着膜において、

該蒸着膜は、基体側に位置するバリアー層領域と、該バリアー層領域表面に位置する外表面保護層領域とを有しており、

前記有機金属化合物に由来する金属元素（M）、酸素（O）及び炭素（C）の3元素基準で、前記バリアー層領域は、（M+O）濃度が外表面保護層領域よりも高く、且つ該バリアー層領域と外表面保護層領域の界面部分で（M+O）濃度が実質上連続的に変化しているとともに、前記外表面保護層領域は、（C）濃度が15元素%以上であることを特徴とする蒸着膜が提供される。

本発明の上記蒸着膜においては、

1. 前記バリアー層領域において、元素比（M/O）は、1.8～2.4の範囲にあること、
 2. 前記バリアー層領域と基体表面との間に、（M+O）濃度がバリアー層領域よりも低く且つ（C）濃度が20元素%以上の接着層領域を有していること、
 3. 前記有機金属化合物が有機ケイ素化合物であり、金属（M）がケイ素（Si）であること、
 4. 前記基体がプラスチックであること、
 5. 前記蒸着膜は、プラスチックボトルの内面に形成されていること、
- が好適である。

図面の説明

図1は、本発明方法によって基材表面に形成される化学蒸着膜の構造例を示す断面図である。

図2は、本発明の蒸着膜の厚み方向における元素組成を示す図である。

図3は、本発明方法を実施するために好適なマイクロ波プラズマ処理装置の概略配置を示す図である。

図4は、実施例4の蒸着膜の厚み方向における元素濃度図である。

図5は、図4におけるケイ素と酸素の濃度をSi+Oとして示した参考図である。

図6は、図5におけるケイ素の結合エネルギーを示した参考図である。

図7は、比較例4の蒸着膜の厚み方向における元素濃度図である。

図8は、図7におけるケイ素と酸素の濃度をSi+Oとして示した参考図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明においては、プラズマ処理室内に、常時一定量の有機金属化合物（特に有機ケイ素化合物）のガスを供給しながらプラズマ処理を行うが、製膜中において、酸化性ガスのみの供給量を変化させることが重要な特徴である。例えば、蒸着膜を製膜中に酸化性ガスの供給量を増加させ、又は増加させた後に減少させるものであり、好ましくは、一定量の有機ケイ素化合物ガスのみをプラズマ処理室内に供給して前蒸着を行い、前蒸着に引き続いて、一定量の有機ケイ素化合物ガスと共に、酸化性ガスをプラズマ処理室内に供給して本蒸着を行い、本蒸着の後で必要により、前蒸着及び本蒸着と同様の一定量の有機ケイ素化合物ガスを、プラズマ処理室内に供給しつつ酸化性ガスの供給量を減らすか又は停止することによって後蒸着を行うものであり、多段階のプラズマ処理を行う。尚、上述した前蒸着から本蒸着への移行は連続的に行ってもよいし、逐次的に行ってもよいが、連続的に行うほうが好ましい。

一般に、有機金属化合物として、有機ケイ素化合物を用いた場合を例にとると、有機ケイ素化合物ガスと酸化性ガスとの混合ガスを供給してのプラズマ処理によるケイ素酸化膜の形成は、次の反応経路を経て進行するものと考えられる。



このような反応経路を経てケイ素酸化膜が形成される場合、例えば、前述した先行技術に開示されている方法のように、反応ガス中の有機ケイ素化合物ガス濃度を変化させながらプラズマ処理を行ったとしても、有機ケイ素化合物が(c)の段階まで一挙に反応してしまうため、得られるケイ素酸化膜は、可撓性に乏しく、基材との

密着性も低いものであった。しかるに、本発明では、プラズマ処理室内に、常時一定量の有機ケイ素化合物ガスを供給しながらプラズマ処理を行うが、製膜途中において酸化性ガスの供給量を変化させる。例えば、製膜初期の前蒸着工程では、一定量の有機ケイ素化合物ガスのみを供給して酸化性ガスは供給されない。そのため、(a)の段階までしか反応が進行せず、この段階で生成した $\text{Si-CH}_2\cdot$ ラジカル同士の反応により、柔軟性に優れ、プラスチック等の基材に対して密着性の良好な有機ケイ素重合体層となる。また、引き続いて行う本蒸着工程では、一定量の有機ケイ素化合物ガスとともに酸化性ガスも供給されるために、(c)の段階まで反応が進行し、この結果、有機ケイ素重合膜上にガスバリアー性に優れたケイ素酸化膜が形成されることとなる。

このことから理解されるように、本発明によれば、図1(A)に示すように、プラスチック等の基材1の表面に、前蒸着工程により有機ケイ素重合体層2が形成され、その後に行われる本蒸着工程により、ケイ素酸化物(SiO_x)層3が形成される。即ち、ガスバリアー性に優れたケイ素酸化物層3は、柔軟性に優れ、基材1に対する密着性が良好な有機ケイ素重合体層2を介して基材1の表面に形成されることとなる。従って、例えばプラスチック容器の内面に本発明によってプラズマ処理膜を形成すれば、ケイ素酸化物層3を直接容器内面に形成した場合に比して、膜破断等が有効に防止され、ケイ素酸化物層3の優れた特性が安定して発現し、優れたガスバリアー性を示し、内容物の劣化が抑制され、フレーバー特性を向上させることが可能となるのである。

また、上述した本発明によれば、製膜開始時の前蒸着工程において酸化性ガスが供給されないことから、酸化性ガスによる基材1表面のエッチングなどによる変質を有効に回避することができるという付加的な利点も達成される。即ち、酸化性ガスが供給される段階では、基材1表面に有機ケイ素重合体層2が既に形成されているため、酸化性ガスによる基材1表面のエッチング等が有効に防止されることとなる。この結果、例えばプラスチック容器を基材1として用いて本発明方法を適用した場合、フレーバー特性は一層向上するのである。

本発明においては、上記の本蒸着工程に引き続いて、必要により後蒸着工程を行うこともできる。後蒸着工程は、本蒸着工程の場合よりも少ない量の酸化性ガスと

一定量の有機ケイ素化合物ガスをプラズマ処理室内に供給してプラズマ処理が行われる。このような後蒸着工程を行うことによって、(b)や(c)の段階まで進む有機ケイ素化合物の反応の割合が少なくなり、図1(B)に示されるように、ケイ素酸化物層3上に有機ケイ素重合体層2に近い組成の表面層4が形成される。この表面層4は、疎水性に優れているため、このような後蒸着工程の実施により、水蒸気等に対するバリアー性をさらに向上させることができる。

尚、本発明方法において、上記で述べたような基材1表面に形成される膜の組成変化は、例えば、X線光電子分光分析によりカーボン量等を検出することにより行うことができる。

[基材]

本発明において、プラズマ処理すべき基材としては、ガラス、各種金属等からなるものを使用することもできるが、最も好適には、プラスチック基材が使用される。このようなプラスチックとしては、それ自体公知の熱可塑性樹脂、例えば低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ1-ブテン、ポリ4-メチル-1-ペンテンあるいはエチレン、ピロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン等の α -オレフィン同志のランダムあるいはブロック共重合体等のポリオレフィン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・塩化ビニル共重合体等のエチレン・ビニル化合物共重合体、ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体、ABS、 α -メチルスチレン・スチレン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニル・塩化ビニリデン共重合体、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル等のポリビニル化合物、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等の熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキサイド等や、ポリ乳酸など生分解性樹脂、あるいはそれらの混合物のいずれかの樹脂であってもよい。

これらの基材は、フィルム乃至シートの形で用いることができるし、またボトル、カップ、チューブ等の容器やその他の成形品の形で使用することができる。特に、

ボトルとしては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルから形成された二軸延伸ブロー成形ボトルが挙げられる。勿論、本発明は上記ポリエステルのカップや二軸延伸フィルムにも同様に適用することができる。

また、プラスチック基材は、前述した熱可塑性樹脂（好ましくはポリエステル系樹脂）を内外層とし、これらの内外層の間に酸素吸収性層を有するガスバリアー性の多層構造物であってもよく、このような多層構造物の内層及び／または外層表面に、ケイ素酸化膜等の金属酸化膜を形成することにより、酸素バリアー性に加え炭酸ガスや水蒸気等のバリアー性及びフレーバー性をも著しく向上させることができる。

〔反応ガス〕

本発明では、有機金属化合物及び酸化性ガスを反応ガスとして使用するが、必要により、これらとともに、炭素源となる炭化水素も併用することができる。

本発明において、有機金属化合物としては、有機ケイ素化合物が好適に使用されるが、酸化性ガスと反応して金属酸化物を形成するものであれば、有機ケイ素化合物に限定されるものではなく、例えばトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物、その他、有機チタン化合物など、種々のものを使用することができる。有機ケイ素化合物としては、ヘキサメチルジシラン、ビニルトリメチルシラン、メチルシラン、ジメチルシラン、トリメチルシラン、ジエチルシラン、プロピルシラン、フェニルシラン、メチルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン等の有機シラン化合物、オクタメチルシクロテトラシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシロキサン等の有機シロキサン化合物等が使用される。また、これらの材料以外にも、アミノシラン、シラザンなどを用いることもできる。

上述した有機金属化合物は、単独でも或いは2種以上の組合せでも用いることができる。また、上述した有機ケイ素化合物とともに、シラン（ SiH_4 ）や四塩化ケイ素を併用することができる。

酸化性ガスとしては、酸素や NO_x が使用され、キャリアガスとしては、アルゴンやヘリウムなどが使用される。

また炭素源としては有機ケイ素化合物、有機金属化合物のほか CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 等の炭化水素を使用しても良い。

(プラズマ処理)

本発明においては、上述した有機金属化合物ガス、酸化性ガス及びキャリアガスを含む雰囲気中で、プラズマ処理室内に保持された基体表面にプラズマCVD法によるプラズマ処理を行って、前述した組成の蒸着膜を形成させる。

プラズマ処理に際して、プラズマ処理室は、グロー放電が発生する真空度に保持するべきであり、一般的にいて、製膜時の圧力を $1 \sim 200 \text{ Pa}$ 、特に好適には、 $5 \sim 50 \text{ Pa}$ の範囲に維持し、この状態で、マイクロ波や高周波などを供給してのグロー放電により、以下に述べる前蒸着、本蒸着、及び必要により後蒸着が行われる。尚、以下の工程は、特に有機金属化合物として、有機ケイ素化合物を用いた場合を例にとって説明する。

—前蒸着工程—

蒸着開始時における前蒸着工程においては、処理すべき基材が保持されたプラズマ処理室に一定量の有機ケイ素化合物ガス（及び必要によりキャリアガス）が供給される。

有機ケイ素化合物の導入量は、処理すべき基材の表面積や有機ケイ素化合物の種類等によっても相違するが、例えば基材がプラスチック容器の場合には、容器1個当たり、ケイ素原料を標準状態で、 $0.5 \sim 50 \text{ cc/min}$ 、特に $1 \sim 20 \text{ cc/min}$ （以下単に sccm と記載することがある）の比較的少ない流量で供給するのが望ましい。この流量は、バラツキのない安定な組成の蒸着膜を形成するため、後述する本蒸着工程や後蒸着工程においても変動させず、常に一定流量に設定しておくことが好ましい。

また、この前蒸着工程では既に述べた通り酸化性ガスを供給していないことから、グロー放電を発生させる出力によらず有機ケイ素化合物の反応は、水素引き抜き段階（a）でとどまり、 SiCH_2 ・ラジカル同士の反応によって有機ケイ素重合体層2が形成される。従って、プラズマ発生のグロー放電はマイクロ波または高周波

電界の何れでも発生させることもでき、有機ケイ素化合物の反応を行わせるのに必要な出力以上で基材の熱変形等が生じない範囲であれば良く、マイクロ波による場合は、その出力を30W乃至1500Wに、高周波による場合は、チャンバーサイズによっても異なるが、その出力を50W乃至2000Wとする。

さらに、この前蒸着工程でのプラズマ処理時間は、処理すべき基体の表面積、形成させる蒸着膜の厚さ及び有機金属化合物の種類等によっても相違し、一概に規定できないが、有機ケイ素化合物を用いてのプラスチック容器のプラズマ処理について説明すると、容器1個当たり、0.05乃至5秒程度の処理で、0.1乃至10nm程度の厚みの有機ケイ素重合膜2が形成されるようにすることが好ましい。尚、この前蒸着工程においては、場合によっては、有機ケイ素重合体層2の可撓性が損なわれない程度の微量の酸化性ガスを供給することも可能である。

一本蒸着工程

前蒸着工程に引き続いて行われる本蒸着工程では、一定量の有機ケイ素化合物ガスに加えて酸化性ガス（及び必要によりキャリアガス）をプラズマ処理室に供給してのグロー放電により、ケイ素酸化物層3を形成する。

この際、酸化性ガスの導入量は、有機ケイ素化合物ガスの種類、処理すべき基材の表面積等によっても相違するが、膜形成反応が最後の段階（c）まで進むのに必要なだけの量が供給される必要があり、一般に容器1個当たり、5～500sccm、特に、10～300sccmの比較的多い流量で供給するのが好ましい。

また、この本蒸着工程では、プラズマ発生グロー放電を低出力領域から高出力領域に変化させながら発生させることが好ましい。即ち、この工程では、有機ケイ素化合物の反応を前蒸着での水素引き抜き段階（a）に引き続いて進行させ、水素引き抜き段階（a）から酸化段階（b）を経て縮合段階（c）まで一挙に進行させる。このため、本蒸着工程の初期は低出力領域での放電が好ましく、その後の反応では、基材の熱変形等が生じない範囲でより高出力領域での反応を行うことが好ましい。即ち、本蒸着工程の全体にわたってグロー放電出力が低いと、縮合段階（c）まで進行するのに時間がかかり、場合によっては $\text{SiCH}_2\cdot$ ラジカル同士の反応による有機ケイ素重合物や縮合段階（c）まで到達していない酸化段階（b）で発生する SiOH が膜中の一部に形成されてしまい、ケイ素酸化物層3の優れたガス

バリアー性が低下するおそれがあるからである。

従って、例えばマイクロ波によるグロー放電では、その出力を30W乃至300Wから100W乃至1500Wの範囲と変化させることがよく、高周波による場合は、その出力を50W乃至350Wから150W乃至2000Wの範囲と変化させることがよい。

本蒸着工程でのプラズマ処理時間も、処理すべき基体の表面積、形成させる蒸着膜の厚さ及び有機ケイ素化合物の種類等によっても相違し、一概に規定できないが、プラスチック容器のプラズマ処理について説明すると、容器1個当たり、1.5秒以上の処理で、3乃至300nm程度の厚みのケイ素酸化物層3が形成されるようにすることが好ましい。

—後蒸着工程—

本蒸着工程の後には、必要により、後蒸着工程が引き続いて行われ、図1(B)に示すように、疎水性に優れた表面層4を形成する。

この後蒸着工程においては、酸化性ガスの供給量を減らし（酸化性ガスの供給を停止してもよい）、同時に前蒸着工程及び本蒸着工程と同様に、一定量の有機ケイ素化合物ガス（及び必要によりキャリアガス）が供給されてプラズマ処理が行われる。このため、この工程で形成される表面層4は、有機ケイ素重合体層2に近い組成であり、優れた疎水性を示し、表面への水分吸着や表面からの水蒸気の侵入が有効に防止される。

従って、この工程において、グロー放電出力は、前蒸着工程と同様の出力範囲に設定されていることが好適である。

後蒸着工程でのプラズマ処理時間も、処理すべき基体の表面積、形成させる蒸着膜の厚さ及び有機ケイ素化合物の種類等によっても相違し、一概に規定できないが、例えばプラスチック容器1個当たり、0.05乃至3秒程度の処理で、0.1乃至6nm程度の厚みの表面層4が形成されるようにすることが好ましく、特に、基材1表面に形成される膜のトータル厚み（有機ケイ素重合体層2、ケイ素酸化物層3及び表面層4の合計厚み）が、2乃至500nm、特に5乃至300nmの範囲とすることが好ましい。

尚、前蒸着工程から本蒸着工程、さらに本蒸着工程からこの後蒸着工程に移る際

の酸化性ガスの供給量を変化させる速度は、適宜設定することができ、例えば、瞬時に或いは徐々に供給量を増大させ或いは減少させるなどの手段を採用することが可能である。

(蒸着膜)

上記のような前蒸着工程、本蒸着工程及び後蒸着工程を経て形成される蒸着膜は、図1(B)に示されているように、有機ケイ素重合体層2、ケイ素酸化物層3及び表面層4からなる層状構造を有しているが、実際は、各層の間に明確な界面が形成されているわけではない。例えば、このような層状構造を有する蒸着膜について、前記有機金属化合物に由来する金属元素(M:例えばSi)、酸素(O)及び炭素(C)の3元素基準で表わしての元素濃度を測定すると、その厚み方向に沿って、図2で表されるような濃度分布が求められる。

即ち、図2は、X線光電子分光分析によって測定される本発明の蒸着膜の元素組成(Si, O, C)を模式的に示すものであり、この蒸着膜は、外面側から基体表面に向かって、外表面保護層領域X(表面層4に対応)、ガスバリアー層領域Y(ケイ素酸化物層3に対応)及び接着層領域Z(有機ケイ素重合体層2に対応)の3領域に区画することができる。

図2において、蒸着膜の外表面に位置する外表面保護層領域Xは、(C)濃度が15元素%以上、好ましくは22元素%以上、最も好ましくは40元素%以上の領域であり、カーボン量が多く有機性に富んでいることが重要である。(C)濃度が上記範囲よりも低いと、表面領域に存在する酸素原子(O)或いはOH基の量が多くなり、この結果、蒸着膜の表面が親水性に富んだものになってしまう。この場合でも、本発明の蒸着方法に従い前蒸着工程と本蒸着工程によって接着層領域とバリアー層領域が適切に形成されていれば、大部分の内容物に対して実用上満足のいくバリアー性が確保されるが、内容物がアルカリ性乃至はアルカリイオンを含む場合には、蒸着膜の表面が親水性であるとアルカリによる損傷を受け易くなり、結果としてガスバリアー性が低下してしまうおそれがある。従って、表面に有機性に富んだ領域が形成された本発明の蒸着膜は、表面の疎水性により、特に水分に対する遮断性(バリアー性)が一層優れたものとなるだけでなく、アルカリ耐性にも優れたものとなる。

なお、外表面保護層領域Xは、酸化性ガスの供給量のみを変化させる本願記載の後蒸着方法（工程）によれば容易に形成ができるが、必ずしもその方法に限定されるものではない。

また、ケイ素酸化物層3に対応するガスバリアー層領域Yは、（C）濃度が5元素%未満であり、且つ（Si+O）濃度が外表面保護層領域Xよりも高い領域であり、前述した本蒸着工程によって形成される。即ち、蒸着膜の中心部分に形成されているこの領域Yは、有機性が低く、無機性に富んだ層であり、特に酸素に対するバリアー性が高い。例えば、有機金属化合物としてヘキサメチルジシロキサン（HMDSO）などの有機ケイ素化合物を用いたときには、ガスバリアー層領域は、ケイ素酸化物を主体とするものとなる。特に、ガスバリアー性や透明性の点で、この領域におけるO/M（O/Si）の元素比は、1.8～2.4の範囲にあることが好適である。

上記のようなガスバリアー層領域Yを有する本発明の蒸着膜は、特に酸素、炭酸ガス等のガスに対するバリアー性が要求されるプラスチック容器などの包装材料の分野に有用である。

さらに、ガスバリアー層領域Yと基体1表面との間に形成される接着層領域Zは、前述した前蒸着工程により形成される有機ケイ素重合体層2に対応し、（C）濃度が20元素%以上の領域であり、この領域も、外面保護層領域Xと同様、有機性が高い。即ち、ガスバリアー層領域Yは、無機性が高く、酸素バリアー性が高い半面、可撓性が低く、基体との接着性に欠ける場合がある。しかるに、有機性の高い接着層領域は、可撓性が高く、基体との接着性も良好である。従って、ガスバリアー層領域Yを、有機性の高い接着層領域Zを間に挟んで基体表面に形成することにより、接着性の低下を有効に回避することができる。

また、本発明においては、図2から理解されるように、ケイ素酸化物層3に対応するバリアー層領域Yと、表面層4に対応する外表面保護層領域Xとの界面部分で（Si+O）濃度が実質上連続的に変化しており、バリアー層領域Yと接着層領域Zとの間の界面部分においても、（Si+O）濃度が実質上連続的に変化していることも重要な特徴である。即ち、これら界面部分では、（Si+O）濃度が連続的に単調に減少或いは増加しており、このことは、各領域X、Y及びZが一体的に形

成されており、隣り合う領域の間に明確な界面は形成されていないことを意味している。従って、本発明の蒸着膜は、各領域の間に剥離を生じるようなことはなく、極めて耐久性に優れ、酸素等のガスや水分に対して、長期間にわたって安定したバリアー性を示すのである。

上述したように、本発明においては、表面層 4 に対応する外表面保護層領域 X、ケイ素酸化物層 3 に対応するバリアー層領域 Y 及び有機ケイ素重合体層 2 に対応する接着層領域 Z は、何れも明確な層の形で存在するものではなく、各領域（各層）の間に明確な界面は存在しない。したがって、各領域の厚みをクリティカルに規定することはできないが、蒸着膜の厚み（各領域の合計厚み）は、通常、4 乃至 500 nm の範囲にあり、水分に対してより一層のバリアー性や十分な耐アルカリ性を示すためには、表面から 0.2 nm の深さ以上にまで外表面保護層領域 X が形成されているのがよく、ガスバリアー層領域 Y は、おおよそ 4.0 nm 以上の厚みを有しているのがよく、接着層領域 Z は、おおよそ 0.2 nm 以上の厚みを有しているのがよく、このような領域 X、Y 及び Z が形成されるように、前述した前蒸着工程、本蒸着工程及び後蒸着工程を行うのがよい。

また、本発明においては、水分に対するバリアー性を一層向上させるために、外表面保護層領域 X の表面を粗面に形成しておくことが好ましい。例えば、この平均表面粗さ Ra（JIS B0601）を 0.1 乃至 10.0 nm 程度に調整しておくことにより、水分に対するバリアー性がさらに高められる。このような粗面の形成は、例えば蒸着膜の形成に際して、グロー放電のための減圧度を調整し、比較的高い圧力下でグロー放電させることにより行うことができる。

本発明において、処理すべき基体がプラスチック容器のような立体成形品である場合、プラスチック容器内部及び／または外部について、上述した処理を行うことにより、容器内面及び／または外面に上述した層状構造を有する本発明の化学蒸着膜を形成することができる。

（処理装置）

上述した本発明方法を実行するためのプラズマ処理装置の構造を、プラスチックボトルの内面にマイクロ波グロー放電によるプラズマ処理を行う場合を例にとって、

図3に示した。

図3において、全体として10で示すプラズマ処理室は、環状の基台12と、ピン等によって環状の基台12に取り付けられた筒状のチャンバ14と、チャンバ14の上部を閉じている天蓋16とから構成されている。

環状の基台12の内側中空部には、やはり環状のボトルホルダー18が設けられており、プラスチックボトル20の口部がボトルホルダー18に保持されており、チャンバ14内でボトル20は倒立状態に保持されている。また、基台12の内側中空部には、ボトル20内を減圧に保持するための排気管22が接続されており、且つ倒立状態に保持されているボトル20の口部上端近傍にマイクロ波閉じ込め用のシールド24が設けられている。

また、基台12には、チャンバ14内（処理室10内）を減圧に保持するための排気管26が設けられている。さらに、金属製の多孔質管などからなるガス供給管30が環状の基台12の内側中空部からボトル20の内部に挿入されている。即ち、このガス供給管30により、プラズマ処理を行うための反応性ガス、即ち有機ケイ素化合物ガスや酸化性ガスがボトル20の内部に供給されるようになっている。

一方、チャンバ14には、導波管や同軸ケーブル等のマイクロ波伝送部材32が接続されており、所定のマイクロ波発振器からマイクロ波伝送部材32を介してプラズマ処理室10内にマイクロ波が導入されるようになっている。

天蓋16には、必要により外気をチャンバ14内に導入するための給気管34が設けられている。

上記の装置において、ガス供給管30は、シールド24から先端部までの長さ（ボトル20の口部上端から供給管30の先端までの長さに相当）が、マイクロ波の半波長の整数倍±15mm程度の長さとなるようにボトル内部に挿入され、この範囲で、可及的にボトル20の底部に近い位置に先端が位置するように設定されていることが好ましい。即ち、マイクロ波との電氣的整合性により、マイクロ波導入開始から短期間でプラズマが生成し、所定の被膜を効率よく形成することができる。

プラズマ処理に際しては、先ず真空ポンプを駆動しての排気管22からの排気により、ボトル20の内部を真空状態に維持する。この際、ボトル20の外圧による変形を防止するために、ボトル外部のチャンバ14（プラズマ処理室10）内も、

排気管 26 により減圧状態にする。

ボトル 20 内の減圧の程度は、既に述べた通り、ガス供給管 30 から処理用ガスが導入され且つマイクロ波が導入されてグロー放電が発生するような減圧の程度が高いものである。一方、チャンバ 14 内（ボトル 20 の外部）の減圧の程度は、マイクロ波が導入されてもグロー放電が発生しないような減圧の程度である。

この減圧状態に達した後、ガス供給管 30 により、ガスの供給を行いながら、マイクロ波伝送部材 32 を通してプラズマ処理室 10 内にマイクロ波を導入し、グロー放電によるプラズマを発生させる。このプラズマ中での電子温度は数万 K であり、ガス粒子の温度は数 100 K であるのに比して約 2 桁高く、熱的に非平衡の状態であり、低温のプラスチック基体に対しても有効にプラズマ処理を行うことができる。

即ち、本発明では、上記のプラズマ処理に際して、有機ケイ素化合物ガスの供給速度を一定に設定しておき、適当な段階で酸化性ガスを有機ケイ素化合物ガスと混合してボトル 20 内に導入することにより、前蒸着工程、本蒸着工程及び必要により後蒸着工程を連続的に行うことにより、図 1（a）或いは図 1（b）に示すような層状構造を有し、図 2 に示すような組成分布の蒸着膜を形成することができる。

上述した蒸着工程が終了した後には、ガス供給管 20 による処理用ガスの導入及びマイクロ波の導入を停止すると共に、給気管 34 他を通して冷却空気を徐々に導入して、容器の内外を常圧に復帰させ、プラズマ処理されたボトルをプラズマ処理室 10 外に取り出し、プラズマ処理されたボトルを得ることができる。

実施例

本発明の優れた効果を次の実験例で説明する。

1. 蒸着ボトルの製造

周波数 2.45 GHz、最大出力 1.2 kW のマイクロ波電源、直径 90 mm、高さ 500 mm の金属型円筒形プラズマ処理室、処理室を真空にする油回転真空式ポンプ、マイクロ波を発振器からプラズマ処理室に導入する矩形導波管を有する図 3 に示す装置を用いた。尚、ガス供給管としては、外径 15 mm、長さ ~~150~~ 180 mm のポーラス構造を有する焼結体ステンレス製ガス供給管を用いた。

上記の装置を使用し、内容積500mlのポリエチレンテレフタレート製のボトルをプラズマ処理室10（チャンバ14）内に挿入し、真空ポンプにより排気することでボトル内およびボトル外のそれぞれの空間を20Paと3000Paに保ちつつ、表1に示すように、各実験例及びそれぞれの蒸着工程に応じて処理用ガスである有機シロキサン化合物ガス（A）と酸素ガス（B）とを供給し、マイクロ波の照射（出力C）によって化学プラズマ処理を行った。

そして、処理条件の密着性への影響を評価するために、処理後に90℃の蒸留水を充填して40℃で2週間保管した後の各条件のボトルについて、以下のバリアー性評価を行った。

2. バリアー性評価

（1）酸素バリアー性

酸素バリアー性については、MOCON社のOXTRANにより37℃50%の条件での酸素透過量を測定した。評価基準は、以下の通りである。

0.01CC/ボトル/day以下 → ◎

0.02CC/ボトル/day以下 → ○

0.02CC/ボトル/day以上 → ×（許容限界以下の性能）

（2）水蒸気バリアー性

水を満中充填した後にアルミキャップを施し、40℃20%の条件で3週間経時したのちの重量減少率を測定した。評価基準は、次の通りである。

0.01g/ボトル/day以下 → ◎

0.02g/ボトル/day以下 → ○

0.02g/ボトル/day以上 → ×（許容限界以下の性能）

〔実施例1〕

表1に示す条件で前、本、後蒸着を行ったところ、表1に示すように、何れの評価においても良好な性能を示す蒸着ボトルが得られた。

〔実施例2〕

表1に示す条件で前、本、後蒸着を行ったところ、表1に示すように、何れの評価においても良好な性能を示す蒸着ボトルが得られた。

〔実施例 3〕

表 1 に示す条件で前、本蒸着を行ったところ、水分バリアー性において実施例 1 及び実施例 2 よりは若干劣るものの製品としては十分満足のいく性能を有する蒸着ボトルが得られた。

〔比較例 1〕

表 1 に示すとおり、本蒸着のみを行ったところ、得られたボトルの蒸着膜は満足な密着性が得られていなかったためと思われるが、酸素バリアー性・水分バリアー性ともに実施例 1 または 2 と比較して劣るものであった。さらに、充填した水からはポリエチレンテレフタレートが酸素プラズマに曝されたことに由来したと推察される種類の異味・異臭が感じられた。

〔比較例 2〕

表 1 に示すとおり、前蒸着において有機シロキサン化合物ガスと同量の酸素ガスを僅かながら供給したところ、やはり得られたボトルの蒸着膜は満足な密着性が得られていなかったためと思われるが、酸素バリアー性・水分バリアー性ともに実施例 1 または 2 と比較して劣るものであった。また、比較例 1 ほどではなかったが、充填した水からはポリエチレンテレフタレートが酸素プラズマに曝されたことに由来したと推察される種類の異味・異臭が感じられた。

〔比較例 3〕

表 1 に示すとおり、実施例 2 とマイクロ波出力のみが異なる条件で処理を行ったが、それぞれの蒸着工程においてエネルギーが不足したためと考えられるが、何れの評価においても満足のいく性能を得ることが出来なかった。

表 1

	蒸着 工程	処理条件				バリア性	
		ガス A SCCM	ガス B SCCM	出力 C W	時間 秒	酸素	水蒸気
実施例 1	前	3	0	500	0.5	◎	◎
	本	3	30	500	6		
	後	3	0	500	0.5		
実施例 2	前	3	0	500	0.5	◎	◎
	本	3	30	500	6		
	後	3	15	500	0.5		
実施例 3	前	3	0	500	0.5	◎	○
	本	3	30	500	6		
	後	—	—	—	—		
比較例 1	前	—	—	—	—	×	×
	本	3	30	500	6		
	後	—	—	—	—		
比較例 2	前	3	3	500	0.5	×	×
	本	3	30	500	6		
	後	—	—	—	—		
比較例 3	前	3	0	20	0.5	×	×
	本	3	30	90	6		
	後	—	—	—	—		

以下の応用実験例 1～7においては、蒸着膜中の組成と耐アルカリ性との関係を明確にするために、蒸着膜の組成分析及び蒸着膜の特性評価（水分バリアー性、酸素バリアー性、密着性）を以下の方法で行い、その結果を表 2 に示した。

蒸着膜中の組成分析：

蒸着膜を内面に被覆したボトルの胴部の内面を、P H I 社製、X線光電子分光装置（Quantum2000）により、膜の深さ方向のケイ素、酸素、炭素のそれぞれの組成分布を測定した。

尚、ケイ素濃度および酸素濃度は溶融石英（ SiO_2 ）を基準として補正し、膜厚に関しては、便宜上、溶融石英（ SiO_2 ）と同様のスパッタ速度で推測した。

水分バリアー性の評価：

蒸着膜を内面に被覆したPETボトル内に、アルカリイオン水（市販のアルカリイオンの水、pH8.5）500mlを室温にて充填し、シーラント付きアルミ箔積層体でボトル口部を密封して全重量（M1）を測定後、40℃90%RHの環境下に14日保存した後の全重量（M2）を測定し、M1-M2の水分透過量を確認して水分バリアー性の評価を行った。

酸素バリアー性の評価：

前記水分バリアー測定後のボトルからアルカリイオン水を除去した後、酸素透過率測定装置（モダンコントロール社製、OX-TRAN）により37℃、100%RHの雰囲気下における酸素透過量を測定し、酸素バリアー性の評価を行った。

密着性の評価：

蒸着膜を内面に被覆したPETボトルの胴部より、15mm四方の試験片を切り出して70℃のアルカリイオン水中で2日保存した後、蛍光X線分析装置

（Rigaku ZSX）にて経時における膜中のケイ素量を測定し、残存率を以て蒸着膜の密着力の評価とした。

〔応用実験例 1〕

前述した実施例及び比較例と同様、図 3 に示す装置を用い、ボトルホルダーに、口径28mm、胴径64mm、高さ206mm、内容積520mlの円筒型ポリエチレンテレフタレート製のボトル（PETボトル）を設置し、処理室内のボトル外

部の真空度を7 kPa、ボトル内真空度を10 Paとし、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)を3 sccmの速度で導入しながら、マイクロ波発振器より500Wのマイクロ波を発信させてPETボトル内にプラズマを発生させてプラズマ処理を行い、前蒸着を開始し、次いで本蒸着、及び後蒸着を行い、接着層領域Z、バリアー層領域Y及び外面保護層領域Xから成る蒸着膜を形成した。各層の蒸着時間は、それぞれ、0.5 sec, 6 sec, 0.5 secとした。

尚、前蒸着後の本蒸着はそのままHMDSOを供給しながら酸素を30 sccm導入して行い、これによりバリアー層領域Yを形成した。続く後蒸着は、そのままHMDSOを供給しながら再び酸素の供給を停止することにより行い、これにより、外表面保護層領域Zを形成した。後蒸着後は、大気解放し蒸着膜の製膜を終了させた。

得られた蒸着膜中の組成分析法によるケイ素、酸素、炭素の膜の深さ方向における組成分布を図4に示し、図4の組成分布を、ケイ素と酸素の濃度の和をSi+Oとして図5に示し、また、図5におけるケイ素の結合エネルギーを図6に示した。

[応用実験例2]

後蒸着における酸素の供給量を3 sccmとした以外は、応用実験例1と同様に蒸着膜を製膜した。

[応用実験例3]

マイクロ波の出力を、前蒸着において50W、本蒸着において500W、後蒸着において50Wに変化させ、且つ後蒸着時の酸素の供給量を6 sccmとした以外は応用実験例1と同様に蒸着膜を製膜した。

[応用実験例4]

後蒸着時の酸素の供給量を9 sccmとした以外は応用実験例1と同様に蒸着膜を形成した。

このボトルの胴部の内面について、応用実験例1と同様に、ケイ素、酸素、炭素について膜の深さ方向の組成分布を測定し、図7に示した。また、図7の組成分布を、ケイ素と酸素の濃度の和をSi+Oとして、図8に示した。

[応用実験例5]

後蒸着時の酸素の供給量を15 sccmとした以外は応用実験例1と同様に蒸着

膜を形成した。

〔応用実験例 6〕

後蒸着時の酸素の供給量を 30 sccm とした以外は応用実験例 1 と同様に蒸着膜を形成した。

上記応用実験例 1 ～ 7 の評価結果を表 2 に示すが、応用実験例 4 ～ 7 においては、炭素（C）濃度が 15 元素% 以上の外表面保護層領域を有する蒸着膜が形成されておらず、蒸着膜の外表面領域の炭素（C）濃度のみを表 2 中に記載した。

表 2 の結果から、応用実験例 1 ～ 3 の本発明の蒸着膜は、酸素バリアー性及び水分バリアー性の何れも優れていることがわかる。

表 2

	蒸着層		外表面保護層領域の炭素濃度 (元素%)	水分透過量 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot \text{day}/\text{bottle}$)	酸素透過量 ($\text{cc}/\text{day}/\text{bottle}$)	経時における膜中の ケイ素量		ケイ素 残存率 (%)
	バリア層 領域の厚み (nm)	外表面保護 層領域の厚 み (nm)				保存0日区 (kcps)	保存6日区 (kcps)	
応用実験例 1	12.0	1.0	15~43.7	1.29	0.018	2.92	2.87	98
応用実験例 2	12.5	0.3	15~27.9	1.68	0.028	2.88	2.70	94
応用実験例 3	12.6	0.02	15~15.1	1.72	0.030	2.81	2.42	86
応用実験例 4	12.0	0	13.0	1.91	0.052	2.71	1.50	55
応用実験例 5	12.2	0	13.3	2.06	0.058	2.77	1.45	52
応用実験例 6	12.1	0	7.4	2.01	0.057	2.75	0.32	12

請求の範囲

1. プラズマ処理室内に処理すべき基材を保持し、該処理室内に少なくとも有機金属化合物ガスと酸化性ガスとを供給して化学プラズマ処理を行うことにより、基材表面に金属酸化物からなる蒸着膜を形成する方法において、蒸着膜を製膜中にプラズマ処理室内に供給される有機金属化合物ガスの供給量は一定とし、酸化性ガスの供給量を変化させることを特徴とするプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
2. 蒸着膜を製膜中に酸化性ガスの供給量を増加させ、又は増加させた後に減少させる請求の範囲1に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
3. 有機金属化合物ガスとして、有機ケイ素化合物を使用する請求の範囲1に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
4. 有機ケイ素化合物ガスのみをプラズマ処理室内に供給する前蒸着と、前蒸着に引き続いて有機ケイ素化合物ガスと共に酸化性ガスをプラズマ処理室内に供給して本蒸着を行う請求の範囲3に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
5. 化学プラズマ処理のグロー放電を、マイクロ波電界または高周波電界で行う請求の範囲1に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
6. 本蒸着工程における化学プラズマ処理を、低出力領域から高出力領域に変化させてグロー放電を行う請求の範囲4に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
7. 本蒸着の後、プラズマ処理室内の酸化性ガスの供給を減らすか又は停止し且つ引き続いて有機ケイ素化合物ガスの一定量を供給して蒸着を行う後蒸着を行う請求の範囲3に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
8. 前記基材がプラスチック容器である請求の範囲1に記載のプラズマCVD法による化学蒸着膜の形成方法。
9. 有機金属化合物ガスと酸化性ガスとを反応ガスとして用いたプラズマCVD法により基体表面に形成した蒸着膜において、
該蒸着膜は、基体側に位置するバリアー層領域と、該バリアー層領域表面に位置

する外表面保護層領域とを有しており、

前記有機金属化合物に由来する金属元素（M）、酸素（O）及び炭素（C）の3元素基準で、前記バリアー層領域は、（M+O）濃度が外表面保護層領域よりも高く、且つ該バリアー層領域と外表面保護層領域の界面部分で（M+O）濃度が実質上連続的に変化しているとともに、前記外表面保護層領域は、（C）濃度が15元素%以上であることを特徴とする蒸着膜。

10. 前記バリアー層領域において、元素比（M/O）は、1.8～2.4の範囲にある請求の範囲9に記載の蒸着膜。

11. 前記バリアー層領域と基体表面との間に、（M+O）濃度がバリアー層領域よりも低く且つ（C）濃度が20元素%以上の接着層領域を有している請求の範囲9に記載の蒸着膜。

12. 前記有機金属化合物が有機ケイ素化合物であり、金属（M）がケイ素（Si）である請求の範囲9に記載の蒸着膜。

13. 前記基体がプラスチックである請求の範囲9に記載の蒸着膜。

14. 請求の範囲9に記載の蒸着膜が内面に形成されていることを特徴とするプラスチックボトル。

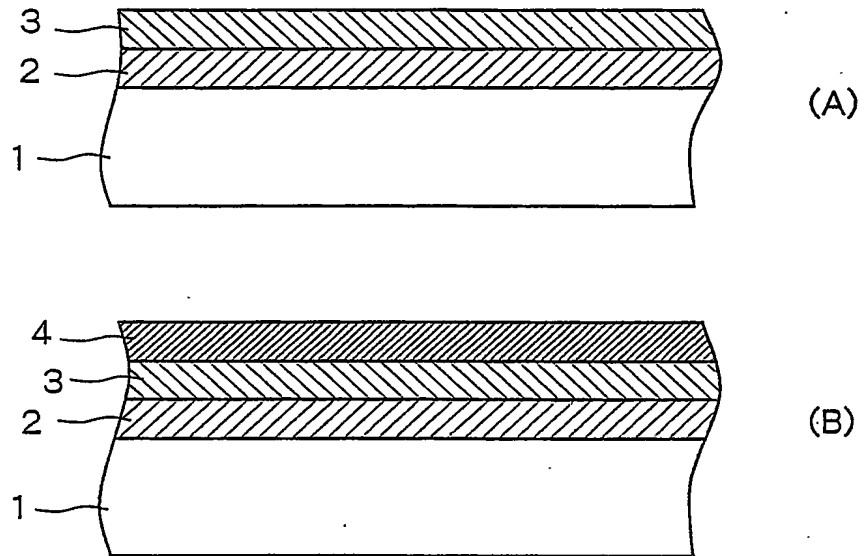


図 1

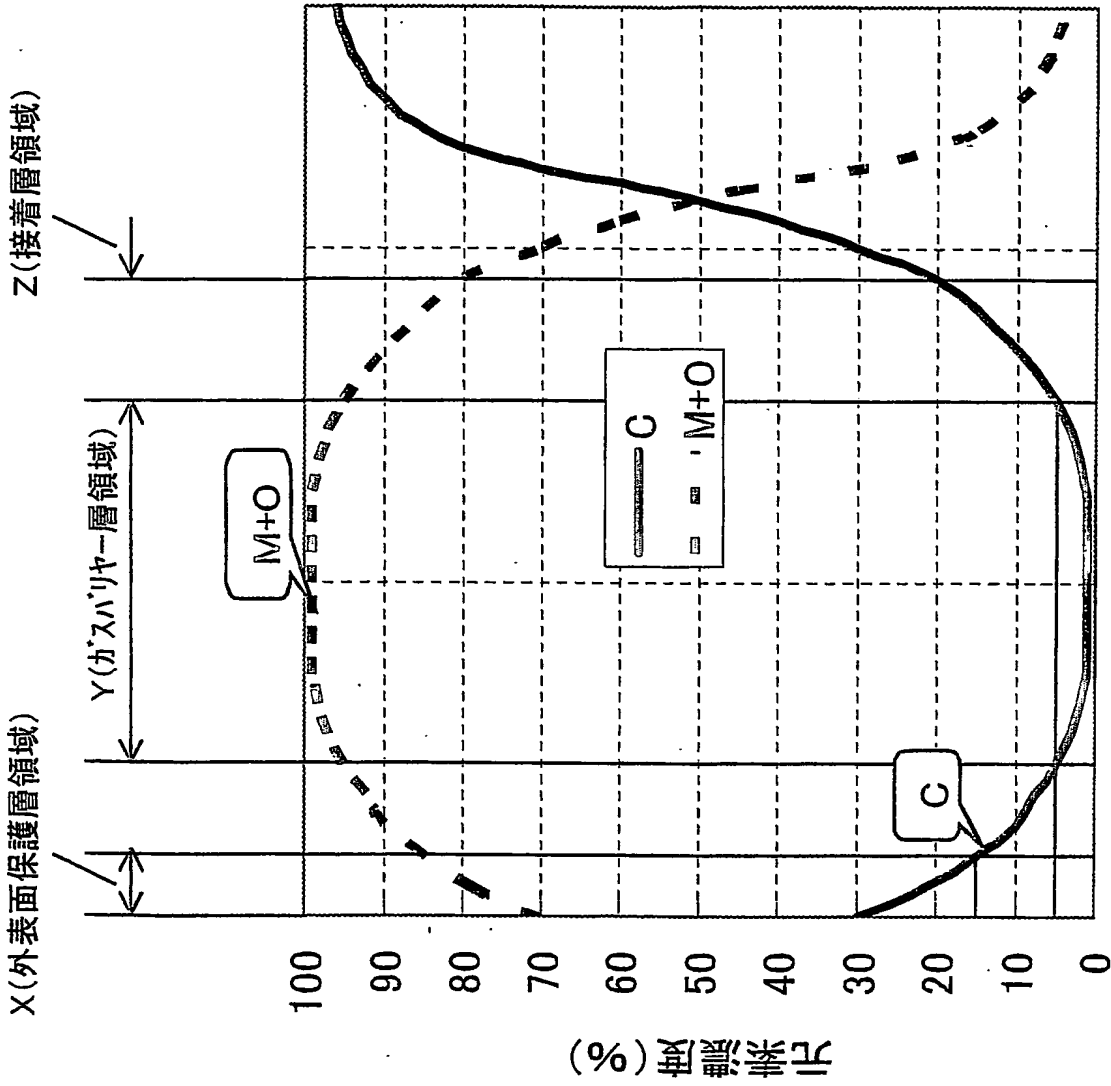


図 2

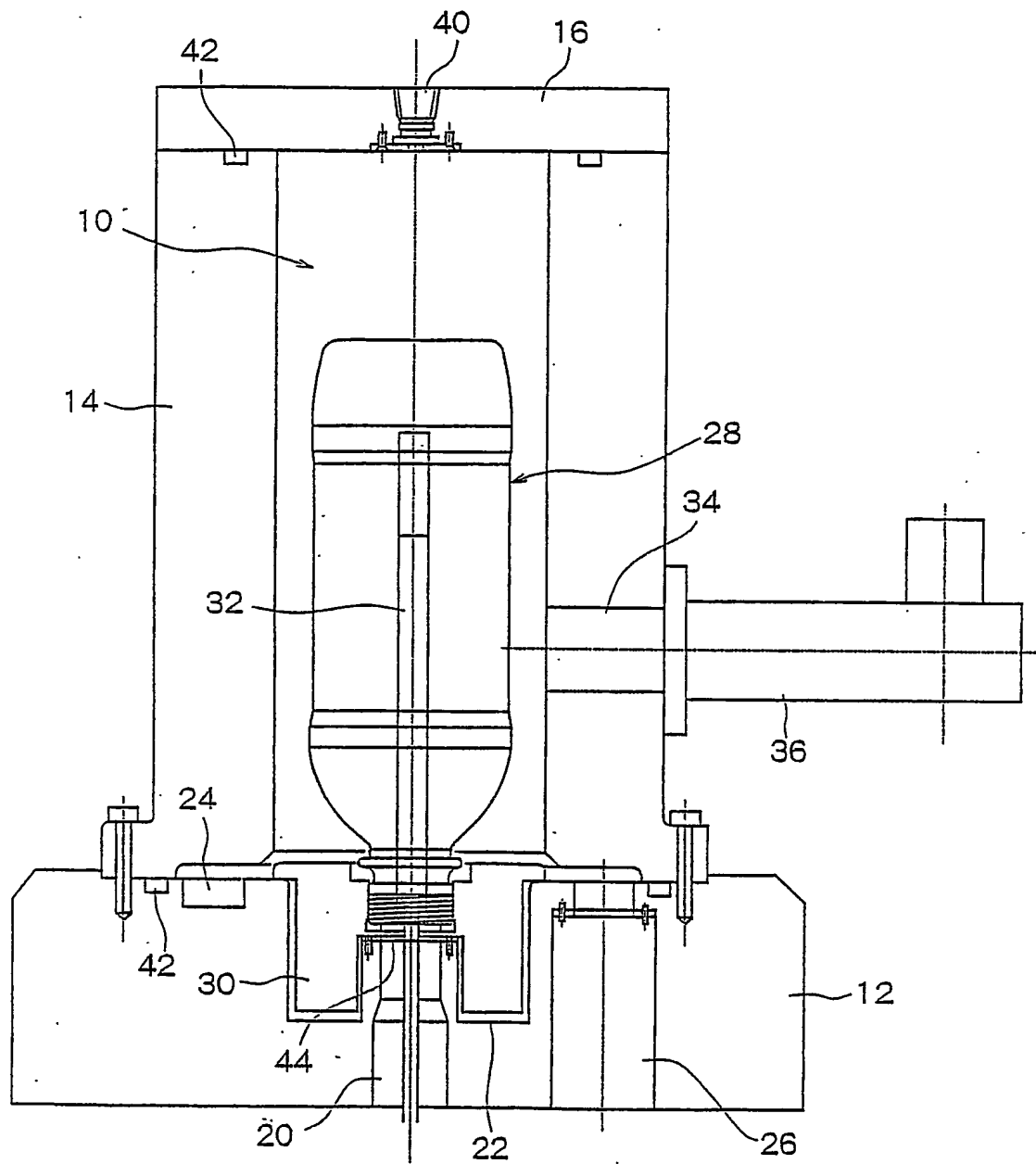


図 3

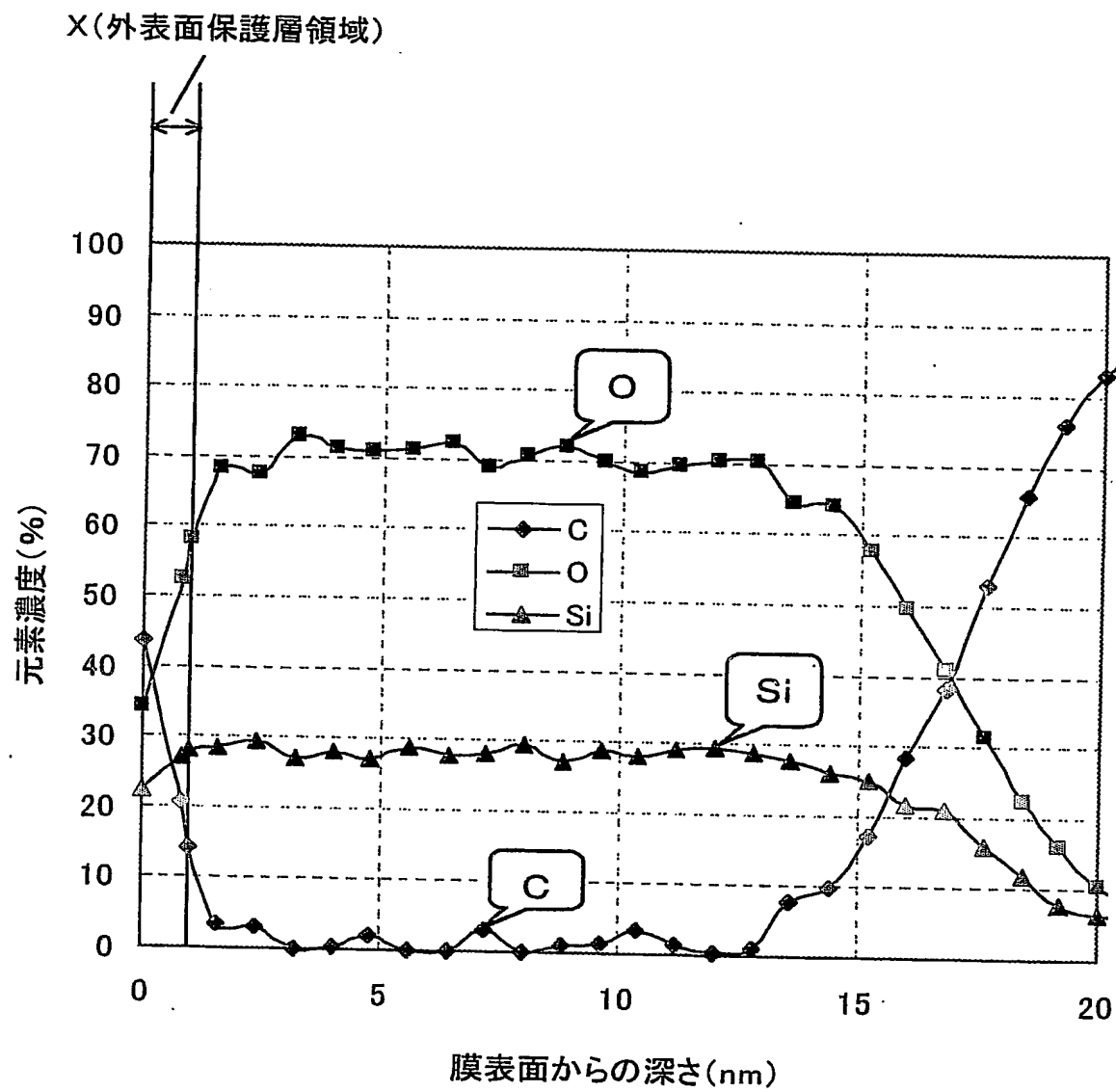


図 4

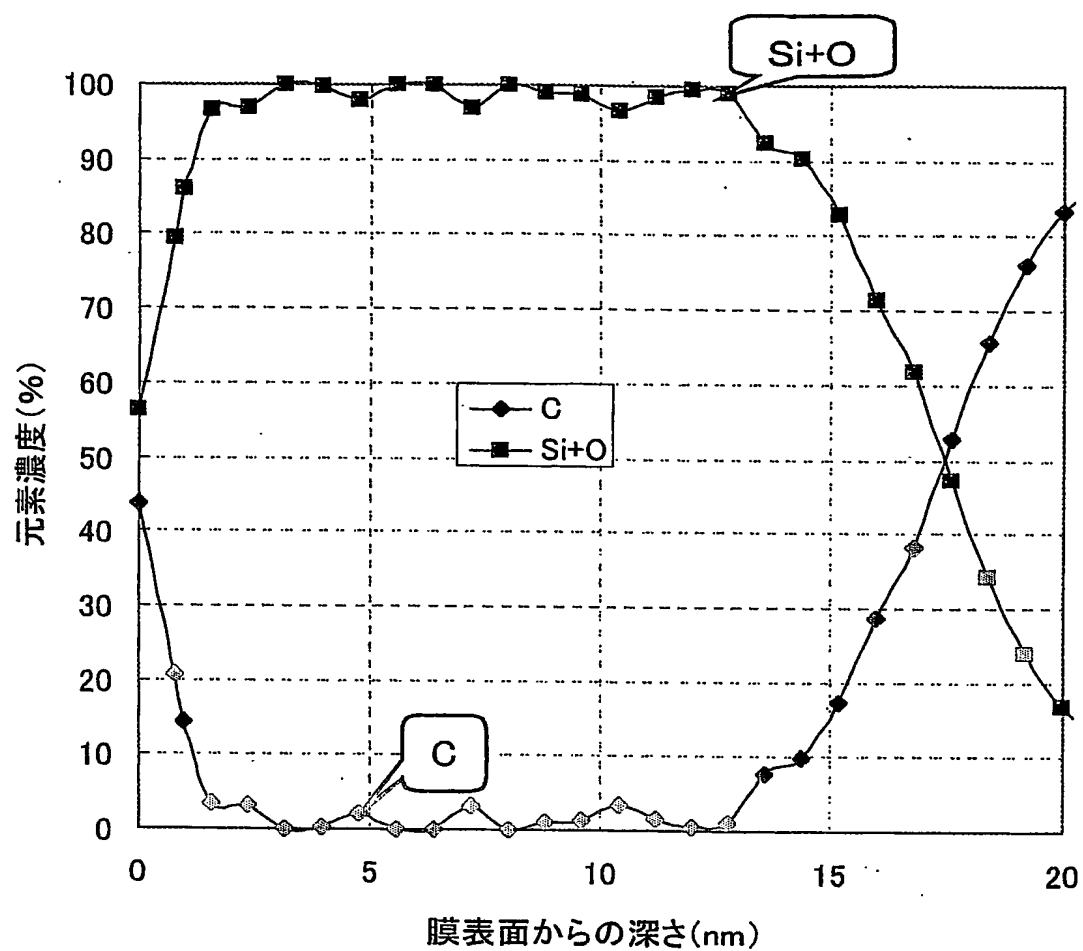


図 5

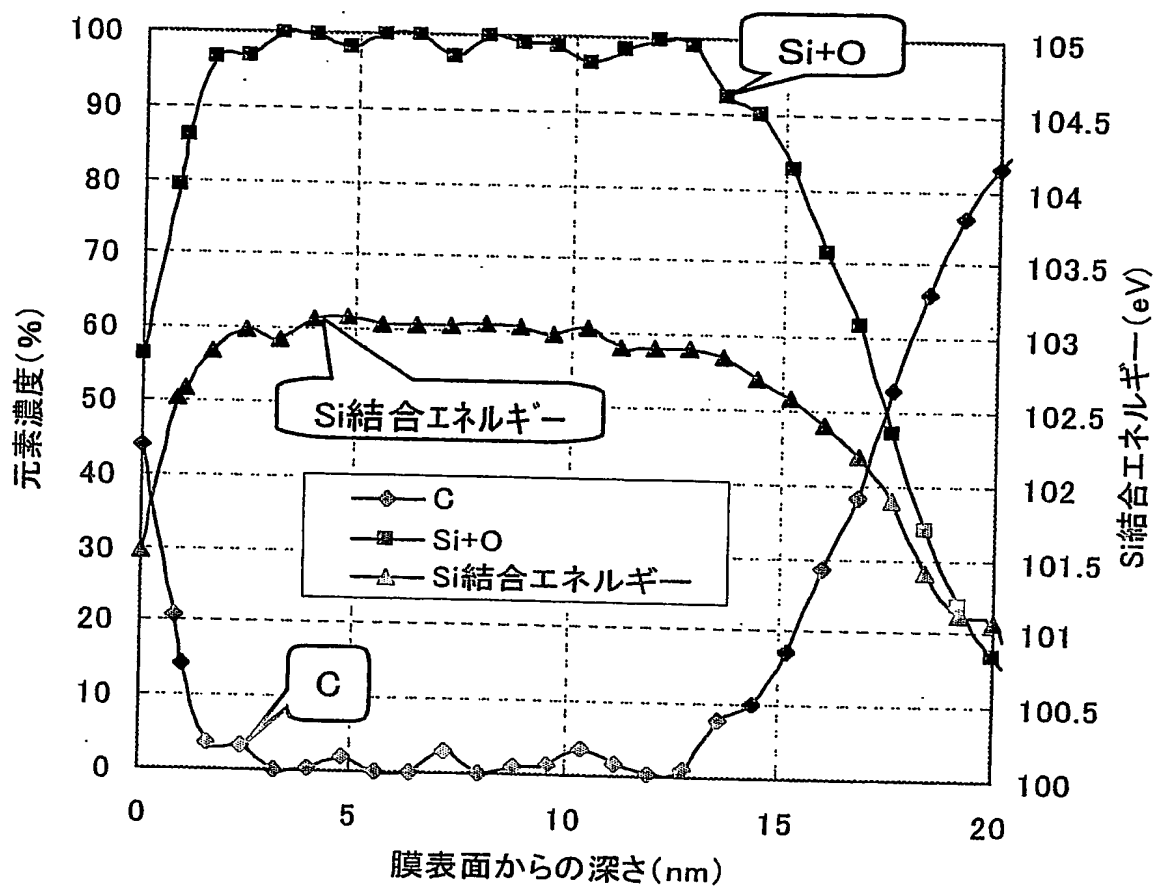


図 6

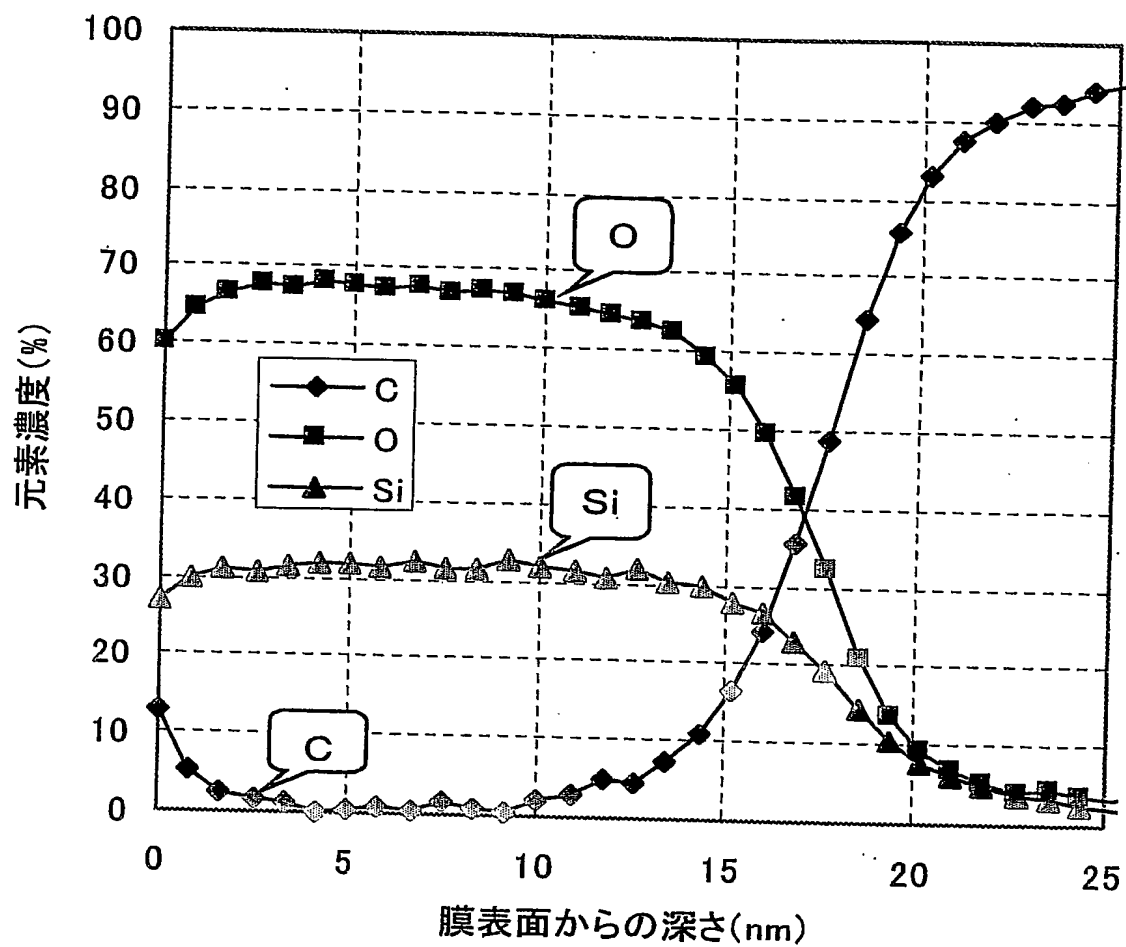


図 7

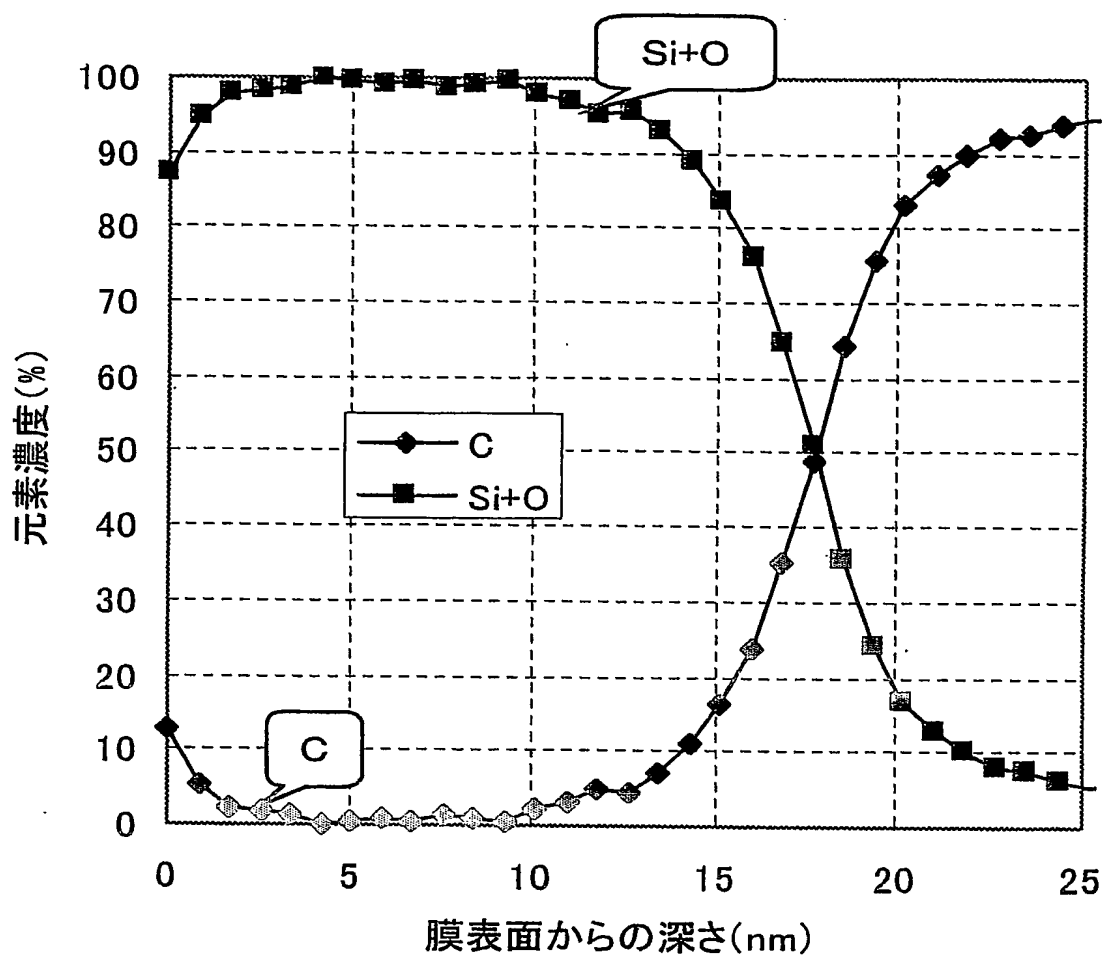


図 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003992

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C23C16/40, B65D1/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C23C16/00-16/56, B65D1/00, B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 9-68601 A (Nikon Corp.), 11 March, 1997 (11.03.97), Claims; examples 1, 4 & EP 762151 A2	1-6 7-14
X A	JP 6-212430 A (Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.), 02 August, 1994 (02.08.94), Claims; examples (Family: none)	1-5 6-14
P, X	JP 2003-276111 A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 30 September, 2003 (30.09.03), Claims; examples (Family: none)	10-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 June, 2004 (07.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003992

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-309815 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 09 November, 1999 (09.11.99), Full text (Family: none)	1-14
A	JP 2000-255579 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 19 September, 2000 (19.09.00), Full text (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/40, B65D1/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C23C16/00-16/56, B65D1/00, B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 9-68601 A (株式会社ニコン) 1997.03.11 特許請求の範囲, 実施例1, 実施例4, & EP 762151 A2	1-6 7-14
X A	JP 6-212430 A (三菱重工業株式会社) 1994.08.02 特許請求の範囲, 実施例, (ファミリーなし)	1-5 6-14
P,X	JP 2003-276111 A (大日本印刷株式会社) 2003.09.30 特許請求の範囲, 実施例, (ファミリーなし)	10-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.06.2004

国際調査報告の発送日

22.6.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

宮澤 尚之

4 G

9278

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-309815 A (凸版印刷株式会社) 1999.11.09 全文, (ファミリーなし)	1-14
A	JP 2000-255579 A (凸版印刷株式会社) 2000.09.19 全文, (ファミリーなし)	1-14